

⑤ Int. Cl².

C 08 L 77/06
C 08 K 3/22
C 08 K 3/32
C 08 K 5/05
C 08 G 69/26
D 01 F 6/60
(C 08 K 3/22
C 08 K 3/32)
(C 08 K 5/05
C 08 K 3/32)

⑥ 日本分類

25(1) D 41
25(1) A 231.5
25(1) A 231.61
25(1) A 232.42
26(5) E 12
42 D 11

⑨ 日本国特許庁

特 許 公 報

庁内整理番号 6746-48

⑪ 特許出願公告

昭51-41906

⑭ 公告 昭和51年(1976)11月12日

発明の数 1

(全 5 頁)

1

⑤4 ポリアミド溶融物のゲル化防止方法

⑥1 特 願 昭47-89853

⑥2 出 願 昭47(1972)9月7日

(前置審査に係属中)

公 開 昭49-45960

⑥3 昭49(1974)5月2日

⑥7 発 明 者 古川 薫

大津市本堅田町1300の1

塚本千秋

同所

同

永井博

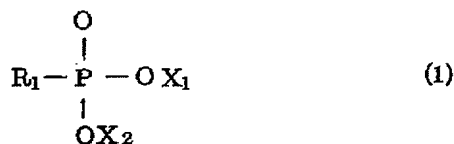
同所

⑥1 出 願 人 東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜通2の8

⑥7 特許請求の範囲

1 ポリアミドに、(A)一般式



または



(ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはアリールアルキル基、 X_1 、 X_2 は $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ の各基またはアルカリ金属)

のホスホン酸化合物(1)または亜リン酸化合物(2)あるいはこれらの縮合物を上記ポリアミドに対してリンとして50~1000重量ppmと(B)一般式



2

(ただし、Zはアルカリ金属、 R_5 は水素または低級アルキル)

のアルカリ化合物を系中の全アルカリ金属の量

($\text{X}_1 + \text{X}_2 + \text{Z}$)が上記リン化合物(A)の1~5倍

5 モル(ただし、Zは必ず1倍モル以上含む)となるように配合することを特徴とするポリアミド溶融物のゲル化防止方法。

発明の詳細な説明

本発明はポリアミド溶融物のゲル化を防止する

10 方法に関するものであり、さらに詳しくはポリアミド、特にジアミン-ジカルボン酸型の溶融状態においてゲル化しやすいポリアミドにホスホン酸化合物もしくは亜リン酸化合物およびアルカリ化合物を添加して熱劣化によるゲル化を防止する方法に関するものである。

一般にポリアミド、特にジアミン-ジカルボン酸型ポリアミド、たとえばポリヘキサメチレンアジパミド、ポリキシリレンアジパミド等は溶融状態における熱安定性が悪く、たとえ酸素の存在しない系においても長時間高温に保つておくと、三

20 次元化した網状構造のゲル化物を生じ、これが少しでも正常ポリマーに混入していると、工業生産の際、重合、紡糸、延伸あるいは成型時の安定操業を阻害することが知られている。

25 これまでポリアミドの融点以下の温度で酸素の存在する系における熱酸化防止方法はかなり多く提案されている。ところがこれらの防止方法では、ポリアミドの融点以上で、かつ酸素の存在しない系での熱劣化によるゲル化を防止することはほとんど不可能である。

一方、酸素の存在しない系で溶融ポリアミドの熱劣化によるゲル化を防止する添加剤としては、ピロ亜リン酸塩(特公昭45-11836)、有機ホスフィン酸のアミド化合物(特公昭45-

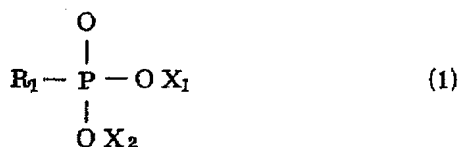
35 35667)、亜リン酸のモノもしくはジエステ

3

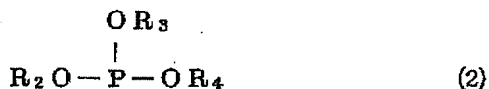
ルのマグネシウム塩(特公昭45-12986)、亜リン酸およびオルトリン酸のモノもしくはジエステルのバリウム塩(特公昭46-38351)、オルトリン酸のモノもしくはジエステルの銅塩(特公昭46-38352)などが知られている。5
しかしこれらの添加剤の効果を本発明の実施例に用いるゲル化判定法にしたがつて判定すると、ポリマーの粘度を増加させるもの、発泡の激しいもの、あるいはポリマーとの相溶性の悪いものなどがあり、またゲル化防止能としては、無添加のものに比べてほとんど差が認められないか、たとえ認められていてもゲル化時間が1.2~1.5倍延長する程度であり、このような程度ではゲル化の抑制に十分な効果を得ることはできない。

また、燐化合物とアルカリ金属ハロゲン化物を15
添加する方法があるが、この方法は、ポリアミド繊維などの成形物における強伸度の耐熱性については効果が知られているが、ポリアミド溶解物のゲル化防止作用には全く効力がない。

本発明者らはゲル化しやすい溶融ポリアミドの20
ゲル化防止方法について鋭意検討した結果、ポリアミドに、(A)一般式

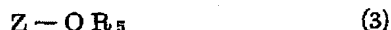


または



(ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は水素、アルキル基、アリー
ル基、シクロアルキル基、またはアリールアルキ
ル基、 X_1 、 X_2 は $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ の各基またはアルカリ
金属)

のホスホン酸化合物(1)または亜リン酸化合物(2)あ35
るいはこれらの縮合物を上記ポリアミドに対して
リンとして50~1000重量ppmと(B)一般式



(ただし、Zはアルカリ金属、 R_5 は水素または
低級アルキル)

のアルカリ化合物を系中の全アルカリ金属の量
($\text{X}_1 + \text{X}_2 + \text{Z}$)が上記リン化合物(A)の1~5倍
モル(ただし、Zは必ず1倍モル以上含む)とを
配合すると溶融ポリアミドのゲル化が著しく抑制

4

され、該溶融重合、紡糸または成形などにおける
操業安定性が非常に向上することを見出した。

ポリアミド中に上記リン化合物を単独に添加し
ても多少ゲル化防止の効果を有するが、特にアル
カリ化合物をさらに添加した場合、ゲル化防止作
用は非常に顕著なことが認められた。

本発明にて使用することのできる化合物の一例
を示すと、ホスホン酸化合物および亜リン酸化合
物としてフェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、
フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホ
ン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム、フ
エニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナ
トリウム、エチルホスホン酸カリウム、亜リン酸、
亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、
亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピ
ロ亜リン酸などがある。

またアルカリ化合物としては、たとえば水酸化
ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエ
トキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウム
ブトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメト
キシドなどがあげられるが、いずれもこれらの化
合物に限定されるものではない。

また、本発明アルカリ化合物より、アルカリ土
類金属を含むアルカリ土類化合物、例えば水酸化
25 カルシウム、水酸化マグネシウムなどが類推され
るが、アルカリ土類化合物を配合すると、後の加
工特性の面では多少優れているかもしれないが、
ゲル化防止効果の面では本発明アルカリ化合物の
方がよい。

30 本発明で使用するリン化合物の添加量がリンと
して50重量ppm未満ではゲル化防止の作用は
乏しく、リンとして1000重量ppmを超えて
もゲル化防止効果に限界がみとめられ、かつ不経
済である。本発明において特に好適なリン化合物
の添加量はポリアミドに対し、リンとして100
~500重量ppmである。また併せて添加すべき
全アルカリまたはその金属塩の量は添加したリン
化合物の1~5倍モル必要で特に2~4倍モルが
好適である。リン化合物に対する量が等モル未満
40 では重合体の粘度が高くなるがゲル化を促進し、
反対に5倍モルを超えると該粘度が十分上らず、
かつゲル化防止効果に限界が認められる。

本発明で使用する前述の2種の添加剤のほかに、
従来公知の艶消剤、粘度安定剤、耐光剤およびノ

5

あるいは耐熱剤などを併用することも可能である。*
 本発明にて適用されるポリアミドとしてはたと
 えばポリヘキサメチレンアジバミド、ポリヘキサ
 メチレンセバカミド、ポリキシリレンアジバミド、
 ポリキシリレンセバカミド、ポリヘキサメチレン 5
 イソフタラミド、ポリバラキシリレンドデカミド、
 ポリシクロヘキサニビスメチレンドデカミドなど
 のジアミンジカルボン酸の縮合型ポリアミドお
 よびそれらの共重合体および／またはブレンド体
 が含まれる。

本発明に使用するリン化合物およびアルカリ化
 合物をポリアミドに配合するには、ポリアミドの
 重合前、重合中に添加するかあるいは該重合体に
 溶解混合するもしくは該重合体を含む溶液に添
 加混合してもよい。またリン化合物とアルカリ化 15
 合物を異なつた工程で別々に添加してもよい。添
 加の有無および添加の時期によつてそれぞれ得ら
 れた重合体の分子量の差は無視できる程度である。
 次に本発明の実施例を示すが、実施例において
 記載している溶液粘度とは、重合体1 grを96% 20
 硫酸100 ccに溶解したのち25℃の恒温中に
 てオストワルド型粘度計を使用して測定した粘度
 の値と96%硫酸のみの場合の粘度の値の比で表
 わした相対粘度の値であり、ゲル化時間とはポリ
 マーを所定温度の一定スチーム圧気流下で加熱し、25
 98~100%蟻酸に不溶の重合体が生じはじめ*

6

るまでの加熱時間(時間)をいう。蟻酸に不溶の
 重合体が生じたか否かの判定は次のようにして行
 なつた。すなわち重合体を10~20メツシュに
 粉碎し、これを0.1 gr秤取しフラスコに入れ、
 これに98~100%蟻酸20 ccを加えて浸漬
 静置し、4時間後にその溶解性を観察する。その
 結果、ゲル化していない重合体は前記時間で完全
 に溶解しているが、ゲル化した重合体では4時間
 後でも膨潤状態に止まり、均一な蟻酸溶液とはな
 らない。そこでこの不溶性膨潤重合体の存在の有
 無でゲル化したか否かを判定評価した。

実施例 1

メタキシリレンジアミンとアジピン酸との塩
 500 gr、蒸留水1000 grおよび表1に示
 す各種添加剤をオートクレーブに仕込み、窒素置換
 後加熱して内圧が10 kg/cm²になるように水を溜去
 しながら加熱を続け、内温が260℃になると
 90分間で内圧を10 kg/cm²から大気圧まで徐々
 に放圧し、さらに同温度、同圧力で1時間持続し
 た後系外からの窒素圧によつて重合体を押出し、
 これを冷却バスを通し、更にチップカッターを使
 つて小片に切断した。このようにして得られた重
 合体の溶液粘度および260℃で常圧スチーム気
 流下におけるゲル化時間を測定した。その結果を
 表1に示す。この事実からリン化合物およびアル
 カリ化合物添加の顕著な効果が明白に理解される。

表1 各種添加剤とゲル化時間

No.	添 加 剤				溶 液 粘 度	ゲル化 時 間 (時間)
	リ ン 化 合 物	(※1) 添加量	アルカリ化合物	(※2) 添加量		
1	な し	—	な し	—	2.24	17
2	フェニルホスホン酸	200	な し	0	2.26	16
3	フェニルホスホン酸 ナトリウム	#	な し	1	2.25	19
4	"	"	水酸化ナトリウム	3	2.24	34
5	"	"	"	5	2.19	38
6	"	"	"	10	1.30	52
7	"	50	"	3	2.23	20
8	"	500	"	3	2.18	42

7

8

No.	添 加 剤				溶液 粘度	ゲル化 時間 (時間)
	リン化合物	(米1) 添加量	アルカリ化合物	(米2) 添加量		
9	フェニルホスホン酸 ナトリウム	1000	水酸化ナトリウム	3	2.08	45
10	亜リン酸ナトリウム	200	"	3	2.23	34
11	"	"	"	5	2.19	40

10

(米1) : ポリアミドに対しリンとしての重量 ppm

(米2) : リン化合物に対する全アルカリ金属のモル比

表1より明らかなように本発明添加剤を加える 米添加物を加えて、実施例1とほぼ同様に重合をお
と、ポリアミドの溶液粘度が2.08以上かつゲル となつた。ただし、重合時の温度は275℃まで
化時間が20時間以上となつた。 15 上昇させた。このようにして得られた重合体の溶

実施例 2

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の塩

500g、蒸留水500g、および表2のような米 果を表2に示した。

表

2

No.	添 加 剤				溶液 粘度	ゲル化 時間 (時間)
	リン化合物	添加量	アルカリ化合物	添加量		
12	なし	—	なし	—	2.70	27
13	亜リン酸ナトリウム	200	"	2	2.70	29
14	"	"	水酸化ナトリウム	3	2.68	48
15			" (mol/g) 1.29×10^{-5}	(米)	2.55	31

注：添加量の単位は実施例1と同じ

(米) : Na/P = 2モル比に相当する量 (リンが200重量 ppm

添加と仮定)

表2においてNo.12, No.13およびNo.15は比
較例、No.14が本発明実施例である。

一般に同一熱劣化の条件では、重合体の分子量 35
もしくは溶液粘度の大きいもの程ゲル化時間が短
くなるが、表2からゲル化時間をおくらせる化
合物とアルカリ化合物との組合せによる顕著な相
乗効果があることがわかる。

実施例 3

ゲル化防止剤を添加せず、実施例1と同様の方
法でポリメタキシリレンアジバミドを合成した。

続いて該重合体を溶融し、表3に示した各種添加
剤を該溶融重合体に均一に混合練込み、冷却後再
び粉碎し、これらの重合体について実施例1と同
様、溶液粘度および270℃でスチーム常圧気流
下のゲル化時間を測定した。その結果を表3に示
40 す。

表 3

No.	添 加 剤				溶液 粘度	ゲル化 時 間 (時間)
	リン化合物	(米1) 添加量	アルカリ化合物	(米2) 添加量		
16	なし	—	なし	—	2.24	17
17	フェニルホスホン酸 ナトリウム	200	〃	1	2.25	20
18	〃	〃	ナトリウム エトキシド	3	2.23	36
19	酢酸ナトリウム	$1.29 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ (米3)			2.02	22

(米1), (米2): 添加量は実施例1と同様の基準に従った。

(米3): $\text{Na/P} = 2$ モル比に相当する量

(リンが200重量添加ppmと仮定)

表3より明らかなように本発明添加剤を加える15*ないものについて重合をおこなった。このようにと、ポリアミドの溶液粘度が2.3以上かつゲル化時間が36時間以上となつた。

表1と表3とを比較するとゲル化防止剤を添加後に重合した重合体と重合後練込み添加したものとはその効果がほとんど同じであることがわかる。20 酢酸ナトリウムの練込み(米19)は重合体の溶液粘度を下げ、その結果ゲル化時間が延びているが、リン化合物とアルカリ化合物を組合せたほどの効果は認められない。

実施例 4

ゲル化防止剤に亜リン酸水素(1)カリウムを用いリンとしてポリアミドに対し200重量ppm、水酸化カリウムを全アルカリ金属/リン化合物が3(モル比)になるように添加し、ポリメタキシレンアジバミドの重合を実施例1と同様におこな30 25 20 15 10 5 0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455 10460 10465 10470 10475 10480 10485 10490 10495 10500 10505 10510 10515 10520 10525 10530 10535 10540 10545 10550 10555 10560 10565 10570 10575 10580 10585 10590 10595 10600 10605 10610 10615 10620 10625 10630 10635 10640 10645 10650 10655 10660 10665 10670 10675 10680 10685 10690 10695 10700 10705 10710 10715 10720 10725 10730 10735 10740 10745 10750 10755 10760 10765 10770 10775 10780 10785 10790 10795 10800 10805 10810 10815 10820 10825 10830 10835 10840 10845 10850 10855 10860 10865 10870 10875 10880 10885 10890 10895 10900 10905 10910 10915 10920 10925 10930 10935 10940 10945 10950 10955 10960 10965 10970 10975 10980 10985 10990 10995 11000 11005 11010 11015 11020 11025 11030 11035 11040 11045 11050 11055 11060 11065 11070 11075 11080 11085 11090 11095 11100 11105 11110 11115 11120 11125 11130 11135 11140 11145 11150 11155 11